

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 05-290871

(43)Date of publication of application : 05.11.1993

(51)Int.Cl.

H01M 8/18

(21)Application number : 04-088706

(71)Applicant : KASHIMA KITA KYODO HATSUDEN  
KK

(22)Date of filing : 09.04.1992

(72)Inventor : SATO KANJI  
NAKAJIMA MASATO  
MAGOME MIYUKI**(54) MANUFACTURE OF VANADIUM ELECTROLYTE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a method of manufacturing particularly trivalent and quadrivalent vanadium at the same time as electrolyte for a redox battery.

**CONSTITUTION:** Vanadium pentoxide and metavanadic ammonium are reduced under the existence of concentrated sulphuric acid and reducing agent substantially to produce a solution containing quadrivalent vanadium and then sulfur is added thereto as a reducing agent to increase the temperature thereof up to 180 to 250° C thereby producing trivalent vanadium compounds. In the case where the produced vanadium compounds are solid, they are separated for collection and then solubilized in water and sulfuric acid and unreacted sulfur is removed by filtering to collect a trivalent vanadium solution.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 22.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.01.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-290871

(43)公開日 平成5年(1993)11月5日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 8/18

識別記号

庁内整理番号

9062-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-88706

(22)出願日 平成4年(1992)4月9日

(71)出願人 591063280

鹿島北共同発電株式会社

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田16番地

(72)発明者 佐藤 完二

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田16番地 鹿  
島北共同発電株式会社内

(72)発明者 中島 正人

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目5番1号  
株式会社茨城環境技術センター内

(72)発明者 馬竈 幸

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目5番1号  
株式会社茨城環境技術センター内

(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54)【発明の名称】 バナジウム系電解液の製造方法

(57)【要約】

【目的】 レドックス電池用の電解液として、特に3価と4価のバナジウム電解液を同時に製造する方法の提供。

【構成】 五酸化バナジウムまたはメタバナジン酸アンモニウムを、濃硫酸および還元剤の存在下に還元して、実質的に4価のバナジウムを含有する溶液を製造し、次いで還元剤として硫黄を加えて180～250℃に昇温して、3価のバナジウム化合物を生成させる。生成した3価のバナジウム化合物が固体である場合は、これを分離回収した後、水及び硫酸中で可溶化して、濾過により未反応硫黄を除去して3価のバナジウム溶液を回収する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バナジウムを正、負極活物質とするレドックス電池用電解液を製造する方法において：

【第1工程】 5価のバナジウム化合物を、無機酸と溶媒の存在下に常圧又は加圧状態で還元操作に付して、4価のバナジウムを含有する溶液を製造する工程、および

【第2工程】 第1工程の生成液の少なくとも1部を、無機酸及び還元剤の存在下に常圧又は加圧状態で昇温して、3価のバナジウム化合物を生成させる工程からなり、

【第3工程】 第2工程において生成した3価のバナジウム化合物が固体である場合は、これを分離回収した後水和反応により可溶化し、得られた3価のバナジウム溶液を製造する工程を含むことを特徴とするバナジウム系電解液の製造法。

【請求項2】 第1工程が、水素、亜硫酸ガス、硫黄、硫化水素、硫化アンモニウムまたはこれらの混合物からなる群から選ばれた還元剤を用いて行われる請求項1項記載の方法。

【請求項3】 第2工程の還元剤が、硫黄、硫化水素、硫化アンモニウムまたは、これらの化合物と亜硫酸ガス又は水素との混合物を用いて行われる請求項1記載の方法。

【請求項4】 第2工程が、180～250℃の温度で行われる請求項1に記載の方法。

【請求項5】 無機酸が硫酸である請求項1項記載の方法。

【請求項6】 溶媒が水である請求項1項記載の方法。

【請求項7】 バナジウム化合物が五酸化バナジウムまたはメタバナジン酸アンモニウムである請求項1記載の方法。

【請求項8】 第1工程及び第2工程の還元操作の圧力範囲が1～50kg/cm<sup>2</sup>である請求項1記載の方法。

【請求項9】 第3工程において、固体の3価のバナジウム化合物が、40～250℃の温度で、水又は水と無機酸の存在下で反応させて可溶化される請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、レドックス電池の電解液、特に3価と4価のバナジウム電解液を同時に製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、酸性雨、フロン層のオゾン破壊、大気中の炭酸ガスの増加による温室化現象など地球環境問題が人類全体の問題としてクローズアップされてきている。このような状況下、地球環境に優しい無尽蔵な太陽エネルギーを積極的に利用しようとする動きが盛んである。例えば太陽電池、太陽熱を利用した発電や熱回収、風力発電、波力発電（波のエネルギー、海水の温度差を

利用した発電）などがそれである。

【0003】 中でも、技術革新の著しい太陽電池が効率の向上と価格の大幅引き下げにより電力用として本格的な実用期を迎えそうな気配にある。太陽電池の現状は道路標識、通信中継基地の電源など比較的小規模な利用にとどまっているが、太陽エネルギー都市構想や砂漠や海洋に太陽電池を並べる構想の実現にともない急速に発展することが期待されている。しかし、これらの太陽エネルギーを使ういずれの発電方法も発電量が天候に左右され、安定した信頼性の高い電力を生産することは不可能であり、信頼性が高く、しかも効率の高い電池との併用が不可欠でありその出現が待たれている。

【0004】 また、電力は各種のエネルギーへの変換が容易で制御し易く、消費時の環境汚染がないので、エネルギー消費に占める割合が年々増加している。電力供給の特異な点は、生産と消費が同時に行われ貯蔵ができないことにある。そのため、効率の高い、原子力発電や新鋭火力発電をなるべく最高効率の定格で運転し、昼間の大きな電力需要の増加を電力消費の変動に応じて発電を行うのに適している小型の火力発電や水力発電等でまかなっており、夜間に余剰電力が発生しているのが現状である。この夜間の余剰電力を貯蔵し昼間において効率的に使用可能とする技術の開発が電力業界の悲願でもある。

【0005】 以上のような実状から、環境汚染がなく、しかも汎用性の高いエネルギーである電力を貯蔵する方法として、各種の二次電池が研究され、なかでも常温、常圧で操作が可能で大容量の据置型電池であるレドックス電池が注目されている。レドックス電池は液状の正、負極の電池活性物質を液透過型の電解槽に流通せしめ酸化還元反応を利用して充放電を行うものであり、従来の二次電池に比較して寿命が長い、自己放電が少ない、信頼性及び安全性が高いなどの利点を有しており、近年その実用化が注目されている。

【0006】 現在、実用化段階にあると見られているクロム2価、3価対鉄2価、3価系をレドックス対とするレドックス電池は、電解槽の隔膜を通しての鉄、クロムとの相互混合及び溶解度の制約により濃厚溶液に出来ない。また出力電圧が単セルあたり0.9～1ボルト（V）程度とエネルギー密度が低い。更に正、負極液の充電状態が負極からの水素発生により不均衡になると、充電時、正極からの塩素発生のある恐れがある。

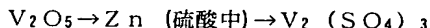
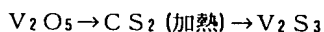
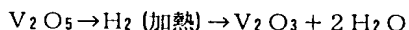
【0007】 一方、硫酸溶液に溶解したバナジウムの4価、5価と3価、2価のイオン対を正、負極液としたレドックス電池が提案されている。（特開昭62-186473号公報、米国特許第4,786,567号明細書、E. SUMらの「Journal of Power Sources」15巻（1985）、179-190頁及び同16巻（1985）85-95頁）。この電池は、出力電圧が1.4～1.5Vと高く、高効率でエネルギー密度が高いのが特徴であるが、バナジウムの価格が高く実用性に乏しいとされ

てきた。

【0008】このため、本発明者らは、さきに重質油燃料を燃焼した際に発生する燃焼煤から回収されるバナジウム化合物を出発物質とし無機酸の存在下で還元操作を付す事により、安価にバナジウム電解液を製造する方法(特願平2-273356、特願平3-66608)を提供した。

【0009】レドックス電池はイオン交換膜からなる隔膜とその両側に設けられたカーボクロス電極(正極及び負極)と、更にその外側に設けられたエンドプレートからなり、正極液及び負極液はそれぞれ正極液タンク及び負極液タンクから正極と負極に送られる。初充電においては、正極タンクと負極タンクそれぞれに4価のバナジウム電解液を入れて、電解還元を行う。正極ではバナジウムは4価から5価に酸化され、負極では4価から3価に還元される。更に、レドックス電池の電解液として使用するためには、正極の5価のバナジウム電解液を4価のバナジウム電解液と交換する必要がある。このような操作は工業的見地から煩雑なものとなりまた付帯設備等の費用がかかり電解液の製造コストを上げることになる。そのために、3価と4価のバナジウム電解液を同時に製造する方法の開発が望まれていた。また、3価のバナジウム電解液を電解還元で行うよりもより安価な化学的還元方法で製造する方がより好ましい。

【0010】化学的還元によって5価のバナジウム化合物から3価のバナジウム化合物を得る方法として、R. B. HESLOP及びP. L. ROBINSONの「Inorganic Chemistry」(Maruzen Asian Edition)には、つぎの方法が記載されている。



これらの方法は、バナジウム電解液の製造法としては、生成物が混合物であったり、電解液中に望ましくない金属が混合するために不適当である。また、「Inorg Synth」7巻、92頁には、五酸化バナジウムを濃硫酸溶媒中で硫黄と加熱する方法が知られている。しかしながら、この方法は、反応速度が非常に遅く、また、生成物の $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ と未反応の硫黄を分離するために、二硫化炭素と50%エタノールの混合溶液中でけん濁させ、液面上に浮いた凝集した硫黄を上澄み液と共に捨て、残りの液を濾過し、水洗して $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ を得ている。この操作を繰り返さなければ未反応の硫黄を取り除くことは難しい。また、生成した $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ は、希又は濃硫酸溶液に溶けず、このままでは、3価のバナジウム電解液とすることは出来ず、3価のバナジウム電解液の工業的製法としては実施することはできない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した欠点を改良し、五酸化バナジウムやメタバナジン酸アンモニウムなどの5価のバナジウム化合物を還元剤を用いて

無機酸溶媒中で還元し、3価と4価のバナジウム-バナジウム-硫酸系電解液を同時に製造する方法を提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、バナジウムを正、負極活物質とするレドックス電池用電解液を製造する方法において：

【第1工程】5価のバナジウム化合物を、無機酸と溶媒の存在下に常圧又は加圧状態で還元操作に付して、4価のバナジウムを含有する溶液を製造する工程、および

【第2工程】第1工程の生成液の少なくとも1部を、無機酸及び還元剤の存在下に常圧又は加圧状態で昇温して、3価のバナジウム化合物を生成させる工程からなり、

【第3工程】第2工程において生成した3価のバナジウム化合物が固体である場合は、これを分離回収した後水和反応により可溶化して、3価のバナジウム溶液を回収する工程を含むことを特徴とするバナジウム系電解液の製造法である。

【0013】本発明において出発原料として用いられる5価のバナジウム化合物としては、五酸化バナジウム及びメタバナジン酸アンモニウムを挙げることができる。好ましくは、五酸化バナジウムである。第1工程は、5価のバナジウム化合物を還元操作に付して、実質的に4価のバナジウム溶液を得る工程である。例えば五酸化バナジウムを、所定の電解液組成になるように濃度を調製した硫酸水溶液中で、水素、亜硫酸ガス、硫黄、硫化水素、硫化アンモニウムまたはこれらの混合物、好ましくは亜硫酸ガス、硫黄等を還元剤として用い、室温～180℃未満の温度で加圧又は常圧下で、バナジウム化合物の1部または全部還元して完全に溶解させ、高濃度のバナジウム溶液とする。この工程では、バナジウムは4価までしか還元されない。この第1工程で4価の電解液を造ることができる。本発明で使用される無機酸は、硫酸、塩酸、硝酸等であるが、硫酸が最も好ましい。

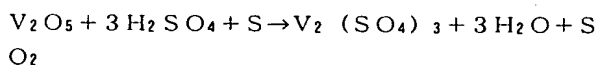
【0014】第2工程は、第1工程で生成した溶液を還元して3価のバナジウム溶液を製造する工程である。必要ならば、所望量の4価のバナジウム溶液を分取し、残りの溶液を無機酸及び還元剤の存在下に、常圧又は加圧下で還元する。第1工程において無機酸及び還元剤を使用した場合は、第2工程ではこれらを必要に応じて添加する。この工程で用いられる還元剤としては、硫黄、硫化水素、硫化アンモニウム又はこれらの混合物、あるいはこれらの化合物と亜硫酸ガス又は水素との混合物を挙げることができる。還元剤は、通常溶液中のバナジウム1グラム原子当たり1モル以上、好ましくは1.5～3.0モルが使用される。このモル比、および反応温度、時間を変えることにより、4価と3価のバナジウムの生成量を変えることができる。還元反応は常圧又は1～50kg/cm<sup>2</sup>程度の加圧下に行われる。

【0015】反応温度は、用いられるバナジウム化合物の種類、還元剤の種類、硫酸溶液の濃度等により異なるが、通常は180℃～250℃の温度で、攪拌下に行われる。180℃未満では3価への還元反応が十分に進行せず、250℃を越える場合は、3価のバナジウム化合物が分解するので好ましくない。反応温度を上げていくと、180℃近辺から3価のバナジウムの生成反応が始まり、反応液の色は、青からやや緑がかった色に変わり、3価のバナジウム化合物の沈澱が生じ始める。更に、反応を続けると沈澱が黄色に変わる。3価のバナジウム化合物を固体で取り出したい場合は、この段階で取り出すことができる。さらに、反応を続けると、生成した沈澱は溶解し始め、3価のバナジウム溶液が生成する。

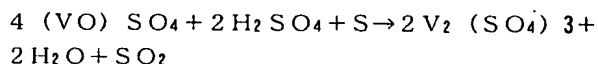
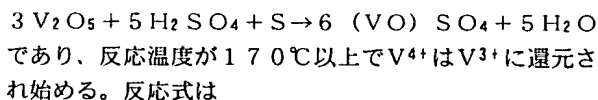
【0016】第2工程で生成される3価のバナジウム化合物が固体である場合は、反応終了後、反応液から該固体を濾過及び遠心分離等により分離し、分離液は4価バナジウム液として回収した後、3価のバナジウム化合物を溶解させるための第3工程が行われる。固体の3価バナジウムを、水または水及び無機酸、例えば硫酸に加えて20～250℃の温度で反応させると可溶化し、緑色の3価のバナジウム溶液が得られる。還元剤として、例えば硫黄のような固体を使用した場合には、濾過及び遠心分離等により生成溶液を容易に未反応の硫黄と分離することができる。直接3価のバナジウム溶液を合成した場合には、濾過及び遠心分離等により未反応の硫黄を除き、3価と4価のバナジウム電解液を同時に製造することができる。

【0017】本発明の方法は、バッチ法及び連続法いずれも可能であり、反応器も反応温度の差と時間的な割り振りを工夫すれば、1個で製造することができる。

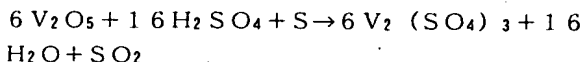
【0018】バナジウムの還元機構は、明確には知られていないが、文献([Inorg. Synth.]第7巻、92頁)には、



の化学量論式が記載されている。本発明者らが検討した範囲では、まず $\text{V}^{5+}$ が110～120℃の温度で硫黄によって還元され $\text{V}^{4+}$ となる。この時、硫黄は無水硫酸まで酸化されると考えられる。反応式は、



全体の反応式は



であると考えられる。

【0019】

【発明の効果】この発明によれば、豊富で安価な硫黄、硫化水素、亜硫酸ガス、水素、硫化アンモニウム等の還元剤を用いて、5価のバナジウム化合物を還元し、4価と3価のバナジウム電解液を同時に製造することが可能となった。バナジウムと還元剤の比、反応温度、反応時間を変えることにより、4価と3価のバナジウム溶液の生産量は自由に変えることができ、また、3価のバナジウム化合物は硫酸に対する溶解度が非常に小さいため、4価と3価のバナジウムをきれいに分けることができ

る。更に、反応物質が電解液系と同一なために、特に抽出、蒸留、吸着等の分離精製操作を必要としない。3価と4価のバナジウム化合物の分離は、上述のような方法でも可能であるが、反応温度の違いを利用して、低温領域で4価のバナジウム溶液を合成し、高温領域で3価のバナジウム溶液を合成することによっても可能である。また、電解液の再生もこのプロセスで簡単に行うことができるので、バナジウムは、半永久的に使用することができ、初期コストを除けば、 $\text{Fe}/\text{Cr}$ 系の電解液より安価になることが予想される。将来、電気自動車用に2価のバナジウム溶液が必要となった場合でも、3価のバナジウムを電解還元すれば良いので、電気量が大幅に節減でき、コスト的に非常に有利なプロセスである。

【0020】

【実施例】次ぎに本発明を実施例をもって具体的に説明する。

実施例1

500ccの三口フラスコに五酸化バナジウム18.2g(0.1mol)、6%亜硫酸水100ccをいれる。攪拌しながら濃硫酸を少しずつ加えて完全に溶解させた後、硫黄4.8g(0.15mol)と濃硫酸120ccを加えて、激しく攪拌しながら、マントルヒータで加熱した。反応温度を180～200℃に6時間保ち、無水硫酸の白煙が生じたところで反応を止めた。フラスコを静置放冷した後、デカンテーションにより上澄み液を除き、残った沈澱に水を加えて減圧濾過をした。得られた溶液は、非常に薄い青色の4価のバナジウム溶液 $[(\text{VO})\text{SO}_4]$ であり、固体の結晶は黄色の3価バナジウム $[\text{V}_2(\text{SO}_4)_3]$ であった。該結晶を110℃で1時間乾燥した時の収量は約40.2gであった。

【0021】この結晶19.5gと濃硫酸20ccと水80ccを還流管付きの反応装置に入れて、温度110℃で6時間反応させると、濃緑色の3価のバナジウム溶液が得られた。沈澱中に含まれていた未反応の硫黄は、凝集した球状の粒子として沈澱し、フィルターで分離した。この溶液のUVスペクトルは、電解還元によって調製した3価のバナジウム電解液のスペクトルと完全に一致し、小型レドックスフロー電池の充放電実験の結果も電解還元で調製したものと全く同一であった。酸化還元電位差滴定によってバナジウムを分析した結果、3価のバナジウムの収率は、96%であった。図-1に3価の、図-2に4価のバナジウム溶液のUVスペクトルを、図-3にこれらバ

ナジウム溶液を使用したレドックス電池の充放電実験の結果を示した。

#### 【0022】実施例2

実施例1で合成した $V_2(SO_4)_3$ の結晶2.05gと濃硫酸80ccと水20ccを同じ反応装置を用い、温度220℃で、1.5時間反応させた。結晶は、完全に溶解し、濃緑色の3価のバナジウム溶液が得られた。沈澱した未反応の硫黄を濾過により分離した後の溶液のUVスペクトルは3価のバナジウムのものと完全に一致した。

#### 【0023】実施例3

実施例1で合成した $V_2(SO_4)_3$ の結晶20gと4mol硫酸溶液50ccを同じ反応装置を用い、温度110℃で、6時間反応させた。結晶は、完全に溶解し、濃緑色の3価のバナジウム溶液が得られた。沈澱した未反応の硫黄を濾過により分離した後の溶液のUVスペクトルは3価のバナジウムのものと完全に一致した。

#### 【0024】実施例4

実施例1で合成した $V_2(SO_4)_3$ の結晶0.54gと濃硫酸溶液25ccと水75ccを同じ反応装置を用い、温度110℃に保ち、6時間反応させた。結晶は、完全に溶解し、濃緑色の3価のバナジウム溶液が得られた。未反応の硫黄を分離した後の溶液のUVスペクトルは3価のバナジウムのものと完全に一致した。

#### 【0025】実施例5

五酸化バナジウム18.2g(バナジウムとして0.2mol)と濃硫酸(比重=1.84、純度97%)58.8ccと硫黄4.8g(0.15mol)と水100ccを還流管付きの500cc三口フラスコに入れて、激しく攪拌しながら、反応させた。最初は、反応温度120~130℃で一定となり、溶液の色は次第に青色になり $V^{4+}$ の生成が認められる。4時間反応させ、五酸化バナジウムが完全に溶解した後に、冷却し溶液をサンプリングしてUVスペクトルを測ると $(VO)SO_4 \cdot 3H_2O$ を硫酸溶液に溶解したものと完全に一致した。更に温度を上げて170~210℃で4時間反応させると黄色の結晶が沈澱し始める。反応終了後、水を加えて反応温度110~120℃で4時間反応させると黄色の結晶は溶解し、反応終了後、減圧濾過により未反応の硫黄を分離した。濾液は緑色の溶液で、UVスペクトルから3価のバナジウム溶液であることを確認した。

#### 【0026】実施例6

原料バナジウム化合物として、高硫黄重油燃料をボイラーで燃焼した際に生成する燃焼媒から回収したメタバナジン酸アンモニウム(鹿島北共同発電社製)を用いた。

不純物組成は、つぎの通りである。Si 0.2%; Ni<0.01%; Fe<0.01%; Mg<0.05%; Ca<0.01%; Na<0.01%; Al<0.05%。回収メタバナジン酸アンモニウム116.98g(1mol)と濃硫酸160ccに水を加え500ccとした。室温で亜硫酸ガスをバブリングさせながら、激しく攪拌し、メタバナジン酸アンモニウムを完全に溶解させた。この溶液を減圧濾過して珪素を除いた後、得られた溶液50cc( $V=0.1mol$ )と硫黄9.6g(0.3mol)と濃硫酸50ccをフラスコに入れ、以後は実施例1と同じように行った。反応液を減圧濾過すると4価のバナジウム溶液と緑色の沈澱が得られた。この沈澱0.52gと濃硫酸80ccと水20ccを、同じ反応装置を用い、温度210℃で、反応時間1時間で反応させた。該沈澱は、完全に溶解し、濃緑色の3価のバナジウム溶液が得られた。未反応の硫黄を濾過により分離した後の溶液のUVスペクトルは3価のバナジウムのものと完全に一致した。小型レドックスフロー電池の充放電実験の結果も電解還元で調製したものと全く同一であった。

#### 【0027】実施例7

実施例6で合成した緑色の沈澱物0.3gと濃硫酸20ccと水80ccを同じ反応装置で、温度110℃に保ち、6時間反応させた。沈澱物は、完全に溶解し、濃緑色の3価のバナジウム溶液が得られた。未反応の硫黄を濾過により分離した後の溶液のUVスペクトルは3価のバナジウムのものと完全に一致した。

#### 【0028】比較例1

実施例6で合成した緑色の沈澱物0.3gに濃硫酸を加えず、水100ccだけで同じ反応装置を用いて、温度100℃に保ち、6時間反応させた。結晶は、わずかししか溶解しなかった。

#### 比較例2

実施例6で合成した緑色の沈澱物0.3gに水を加えず、濃硫酸100ccだけで同じ反応装置を用いて、温度100℃に保ち、6時間反応させた。結晶は、わずかししか溶解しなかった。

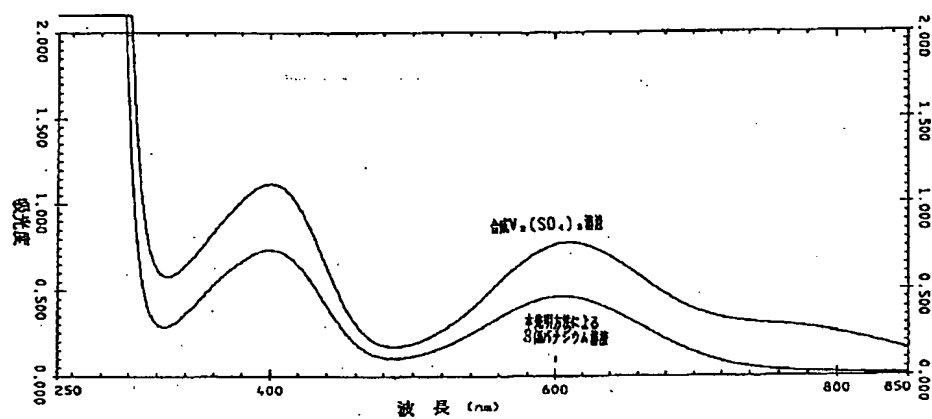
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法で得られた3価のバナジウム溶液の紫外スペクトルを示すものである。

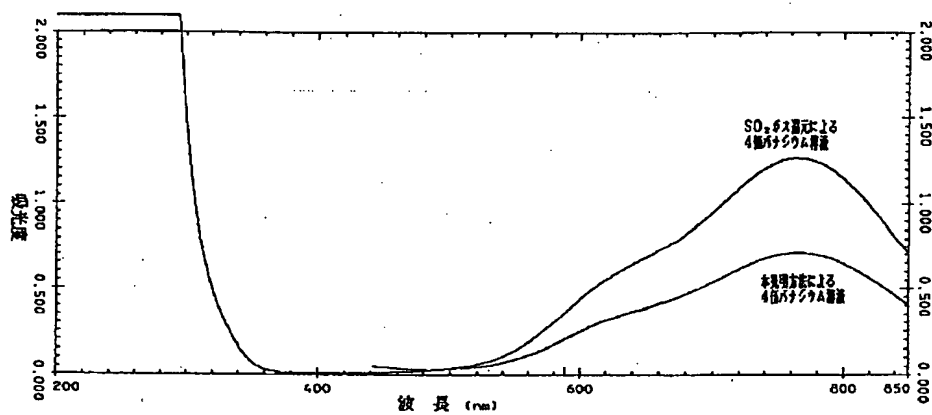
【図2】本発明の方法で得られた4価のバナジウム溶液の紫外スペクトルを示すものである。

【図3】本発明の電解液を使用したバナジウムレドックス電池の放充電曲線を示すものである。

【図1】



【図2】



【図3】

